

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-277345

(43)Date of publication of application : 02.12.1987

(51)Int.Cl. C07C 69/96
 C07C 68/06
 // B01J 31/12
 C07F 7/22
 C08G 63/62

(21)Application number : 61-120115

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 27.05.1986

(72)Inventor : HARANO YOSHIYUKI

(54) PRODUCTION OF DIPHENYL CARBONATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a compound useful as a raw material for synthetic resins such as polycarbonate in high selectivity, by subjecting a dialkyl carbonate and phenol to ester interchange reaction in the presence of a tin compound in high activity.

CONSTITUTION: A dialkyl carbonate shown by the formula $(R'-O)_2CO$ (R' is 1W10C alkyl) and phenol are subjected to ester interchange reaction in the presence of a tin compound shown by the formula (R is 1W12C alkyl or aryl; X is halogen, alkoxy, carboxylate or phenolate) at 100W300° C, preferably 150W250° C to give the aimed substance. The amount of the tin compound used in the reaction solution is 0.001W1.0mol/l and the molar ratio of the dialkyl carbonate and phenol is preferably 1:1W1:10 in the reaction.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

③ 日本国特許庁(JP)

④ 特許出願公開

⑤ 公開特許公報(A)

昭62-277345

⑥ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ⑦ 公開 昭和62年(1987)12月2日
 C 07 C 69/96 Z-6917-4H
 68/06 Z-6917-4H
 // B 01 J 31/12 Z-7158-4G
 C 07 F 7/22
 C 08 G 63/62 NPU 7142-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑧ 発明の名称 炭酸ジフェニルの製造方法

⑨ 特 願 昭51-120115

⑩ 出 願 昭61(1986)5月27日

⑪ 発 明 者 原 野 嘉 行 姫路市余部区上余部500

⑫ 出 願 人 ダイセル化学工業株式 堺市鉄砲町1番地
会社

明 細 書

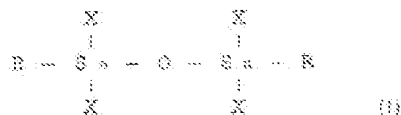
2 モノアルキル燐化合物が一般式 (8)

1. 発明の名称

炭酸ジフェニルの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 一般式 (1)

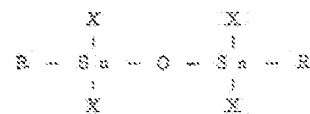


(式中Rは炭素数1ないし12のアルキル基又はアリール基、又はハロゲン又はアルコキシ、又はカルボキシレート、又はフェノート)で示される燐化合物の存在下。

一般式 (2)



(式中R'は炭素数1ないし10のアルキル基)で示される炭酸ジアルキルをフェノールでエステル交換反応することを特徴とする炭酸ジフェニルの製造方法。



(式中Rは炭素数1ないし12のアルキル基又はアリール基、Xは-O-C(=O)-R、又は-O-C(=O)H)で示される化合物であることを特徴とする特許請求の範囲1項記載の炭酸ジフェニルの製造方法。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は炭酸ジアルキル、例えば炭酸ジメチルをフェノールでエステル交換反応することにより炭酸ジフェニルを製造する方法に関するものであり、炭酸ジフェニルはポリカーボネート等合成樹脂の原料として使用され工業的に非常に重要である。

(従来技術およびその問題点)

炭酸ジアルキルをフェノールでエステル交換する反応において使用されるエステル交換

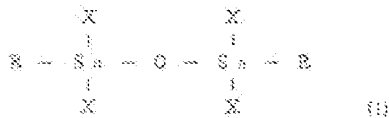
炭酸エステルについては多くの研究がなされ、種々の炭酸系が知られている。例えば特開昭59-123948のアルキル系、A系炭酸系、特公昭59-40708のトリアルキル炭酸化合物などがある。しかしそのほとんどは炭酸の反応活性、あるいは目的生成物の選択性という面で問題点がある。

(発明の目的)

従って、本発明の目的は炭酸ジアルキルをフェノールでエステル交換反応することにより、炭酸ジフェニルを製造する方法において炭酸の活性及び目的生成物の選択性の高いエステル交換反応触媒を用いることにより炭酸ジフェニルの製造を容易ならしめることにある。

(発明の構成)

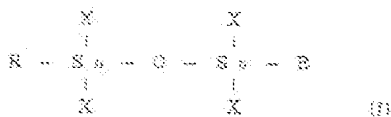
即ち、本発明は、一般式 (I)



なることが可能となる炭酸ジフェニルの製造方法である。

本発明で使用する炭酸化合物は

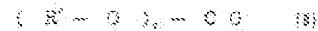
(I) 式



(式中Rは炭素数1ないし12のアルキル基、又はアリール基、Xはハロゲン又はアルコキシ、又はカルボキシレート、又はフェノレート)に相当する炭酸化合物であり、アルキル基としては例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、オクチル等炭素数1ないし12のアルキル基が好ましい。またアリール基としてはフェニル基が好ましい。又一般式(I)のXとしてはCl、Br、I等のハロゲンあるいは $-\text{O}-\text{CH}_3$ 、 $-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$ 等のアルコキシ、あるいは $-\text{OOCCH}_3$ 、 $-\text{OOCCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 等のカル

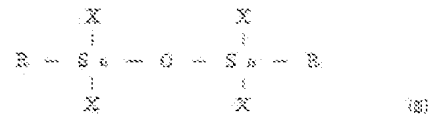
(式中Rは炭素数1ないし12のアルキル基、又はアリール基、Xはハロゲン又はアルコキシ、又はカルボキシレート、又はフェノレート)で示される炭酸化合物の存在下

一般式 (II)



(式中R'は炭素数1ないし10のアルキル基)で示される炭酸ジアルキルをフェノールでエステル交換反応することを得る炭酸ジフェニルの製造方法。

2. 前記1項記載の炭酸ジフェニルの製造方法において炭酸化合物が、一般式 (III)



(式中Rは炭素数1ないし12のアルキル基、又はアリール基、Xは $-\text{OOCCH}_3$ 、又は $-\text{OOCCH}_2\text{CH}_3$)で示される化合物であることにより、炭酸ジアルキルのフェノールによるエステル交換反応を容易化かつ高選択性で行

がキレート、あるいは $-\text{O}-$ 等のフェノレートが好ましい。

本発明で使用する炭酸化合物の量は炭酸量であるので任意に決定出来るが通常反応液中で0.001~1.0(mol/l)好ましくは0.01~0.2(mol/l)で実施する。

また、本発明の方法において好ましい炭酸ジアルキルは一般式(II)



(式中R'は炭素数1ないし10のアルキル基)に相当するアルキル基であり、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル、炭酸ジイソプロピル、炭酸ジブチル、炭酸ジオクチル等である。炭酸ジアルキルとフェノールの比は任意の比率で変えることが可能であるが好ましくはモル比で1:1~1:10で行なう。炭酸ジアルキルとフェノールのエステル交換反応は、通常平衡反応であり反応をより進行させる目的で生成物の一部を除去して平衡を連続的にあるいは部分的に破

用しなから製造する。反応液の濃度、反応温度は通常100℃〜300℃で好ましくは150℃〜250℃で実施され、仕込原料及びその組成、反応圧力等により決定される。

以下に本発明の実施例を述べる。

(実施例)

実施例 1

0.05gのオーレフィン誘導体の塩化フェニル 2.00g、炭酸ジメチル 0.05g、ベンゼン 5.0g、 $(C_6H_5)_3Sn-(OCOC_6H_5)_3$ 、0.002gを反応器に仕込み反応装置を行った。各原料より仕込するメタノールとベンゼンをバッチ的に添加しながら8時間反応装置を運転した。

この際の操作時の温度は室温として15℃で実施した。反応装置が90℃になる迄溜り出し運転を行ない溜り液と反応液の分析を行ったところ炭酸ジメチルを含有した反応液は炭酸メチルフェニル 0.05g、炭酸ジフェニル 0.05gであり、炭酸

メチルフェニルと炭酸ジフェニルの合計濃度は99.6%であった。

実施例 2

メスチル炭酸塩の組成を変えた以外は実施例1と同様に実施した。各原料の反応液の組成を表1に示す。

表 1

メスチル炭酸塩の組成を変えた以外は実施例1と同様に実施した。各原料の反応液の組成を表1に示す。

表 1

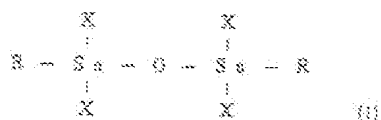
メスチル炭酸塩	収 率 (%)		炭酸メチル + 炭酸ジフェニル濃度 (%)
	炭酸メチル フェニル	炭酸 ジフェニル	
$(C_6H_5)_3Sn-(OCOCF_3)_3, O$	4.23	2.61	98.9
$C_6H_5-SnCl_3$	25.9	3.07	98.9
$C_6H_5-Sn-(OC_6H_5)_3, N$	4.55	1.66	98.6
$(C_6H_5)_3Sn-(OCOC_6H_5)_3, O$	4.04	1.93	98.5
$(C_6H_5)_3Sn-(OCOC_6H_5)_3, O$	3.93	1.81	99.8

表 2

メスチル炭酸塩	収 率 (%)		炭酸メチル + 炭酸ジフェニル濃度 (%)
	炭酸メチル フェニル	炭酸 ジフェニル	
$Ti(O-C_6H_5)_4$	3.92	1.32	73.2
$(C_6H_5)_3Sn-O$	4.26	2.15	85.6
$(C_6H_5)_3Sn-(OCOC_6H_5)_3$	3.83	6.9	73.9
$(C_6H_5)_3Sn-(OCOC_6H_5)_3$	1.41	9.4	96.9
$(C_6H_5)_3-SnCl_3$	0	0	0

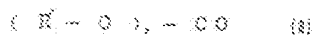
(発明の効果)

本発明は、一般式 (I)



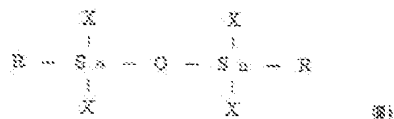
(式中Rは炭素数1ないし12のアルキル基又はアリール基、Xはハロゲン、又はアルコキシ、又はカルボキシレート、又はフェニレート)で示される錯化合物の存在下、

一般式 (II)



(式中R'は炭素数1ないし12のアルキル基)で示される炭酸ジアルキルをフェニールでエステル交換反応する。

2. 一般式 (III)



(式中Rは炭素数1ないし12のアルキル基、又はアリール基、Xは $-\text{OCOCH}_3$ 、又は

$-\text{OCOCH}_2\text{F}$)で示される錯化合物の存在下、炭酸ジアルキルをフェニールでエステル交換反応することによりエステル交換反応を無活性下で実施することが出来、目的物の炭酸ジフェニルを高純度で得られる。

特許出願人 ダイセル化学工業株式会社
代理人 弁護士 越場 隆